



Zdravotně
sociální fakulta
Faculty of Health
and Social Studies

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zdravotně sociální fakulta
Katedra laboratorních metod a informačních systémů

Bakalářská práce

Koncentrace niklu v odpadních vodách
a jeho odstraňování
za využití umělého mokřadu

Vypracoval: Etela Kouklíková

Vedoucí práce: doc. RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

České Budějovice 2016

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá odstraňováním niklu z odpadních vod za využití umělého mokřadu. Během roku 2015 byla zkoumána odpadní voda z kořenové čistírny odpadních vod v obci Slavošovice. Koncentrace niklu v odpadní vodě jsem stanovovala metodou atomové absorpční spektrometrie. Vzorky odpadní vody byly odebrány celkem osmkrát ze šesti různých částí umělého mokřadu. Ze získaných výsledků analýzy odpadní vody přitékající do umělého mokřadu jsem zhodnotila míru odstraňování niklu v profilu kořenové čistírny odpadních vod.

K analýze byl použit atomový absorpční spektrometr Thermo Scientific iCE 3500. Na použitém atomovém absorpčním spektrometru byla provedena validace analytické metody s následujícími validačními parametry: přesnost (97,64 %), preciznost (3,53 %), citlivost (9×10^{-3} s.l/ μg), mez detekce (LOD = 0,161 $\mu\text{g/l}$), mez stanovitelnosti (LOQ = 0,537 $\mu\text{g/l}$), lineární dynamický rozsah (0,537 – 10 $\mu\text{g/l}$) a korelační koeficient (0,9992).

Analýzou všech osmi sérií vzorků bylo zjištěno, že naměřené koncentrace niklu v nátokové zóně se oproti přítoku již liší o několik desetin až jednotek $\mu\text{g/l}$. Při zhodnocení koncentrace na přítoku a odtoku dochází ke snížení koncentrace o jednotky $\mu\text{g/l}$. Ve vegetačním poli kořenové čistírny odpadních vod není odstranění niklu a pokles koncentrace Ni v analyzovaných vzorcích, vzhledem k vnějším vlivům lineární.

Ze získaných výsledků mohu zhodnotit, že účinnost odstraňování niklu z odpadní vody, která je přiváděna do kořenové čističky odpadních vod v obci Slavošovice, je efektivní. Přecházející voda, která je vedena do blízkého potoka, již obsahuje nižší koncentrace niklu oproti odpadní vodě přitékající. Snižování koncentrace niklu je velice důležité pro výskyt a život vodních živočichů. Toxicita niklu je pro vodní organismy mnohem vyšší než pro člověka.

Klíčová slova:

Nikl, odpadní voda, umělý mokřad, atomová absorpční spektrometrie

Abstract

This bachelor thesis is focused on the determination of the efficiency of the nickel removal from wastewater using constructed wetlands. During 2015, wastewater from the vegetation wastewater treatment plant in the village Slavošovice was analyzed. Nickel concentration in wastewater was determined by atomic absorption spectrometry. Samples of wastewater were taken eight times from six different parts of the wetland. The obtained results of the wastewater analysis I evaluated the degree of the nickel removal in the profile of the vegetation wastewater treatment plant.

The analysis was conducted using an atomic absorption spectrometer Thermo Scientific iCE 3500. The characteristics of the analytical method were as follows: accuracy (97.64%), precision (3.53%), sensitivity (9×10^{-3} s.l/ μg), limit of detection (LOD = 0.161 $\mu\text{g/l}$), limit of quantification (LOQ = 0.537 $\mu\text{g/l}$), linear dynamic range (0,537 - 10 $\mu\text{g/l}$) and correlation coefficient (0.9992).

The concentration of nickel obtained from samples from the inflow zone differed by several tenths or units of $\mu\text{g/l}$ compared to the inflow concentration value. The nickel of concentration at the outflow from the system was decreased by units of $\mu\text{g/l}$ compared to the inflow. The gradual decrease of the concentration of nickel was observed for the samples taken from the profile of the constructed wetland vegetated bed.

The obtained results document the sufficient efficiency of the nickel removal from municipal wastewater in Slavošovice constructed wetland. The outflowing water, guided to a nearby stream, contains lower concentrations of nickel in comparison with the raw wastewater. With respect to aquatic organisms, it is very important to reduce the concentration of nickel in treated wastewater. Actually, the nickel toxicity for aquatic organisms is much higher than for humans.

Keywords:

Nickel, wastewater, constructed wetland, atomic absorption spectrometry

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to – v nezkrácené podobě – v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných fakultou – elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne (18. 4. 2016)

.....

(EteIaKouklíková)

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala panu doc. RNDr. Janu Šímovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc, cenné rady a připomínky při řešení této bakalářské práce.

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část.....	10
1.1 Nikl	10
1.1.1 Vlastnosti	10
1.1.2 Výroba	11
1.1.3 Stanovení	12
1.1.4 Využití	12
1.1.5 Sloučeniny	12
1.1.6 Výskyt niklu ve vodách	13
1.1.7 Způsob příjmu niklu rostlinami	14
1.1.8 Toxicita – zdravotní rizika	15
1.2 Mokřadní systém.....	16
1.2.1 Umělé mokřady.....	16
1.2.2 Kořenové čistírny.....	17
1.2.3 Atomová absorpční spektrometrie	20
2. Metodika	22
2.1 Popis KČOV	23
2.2 Odběr vzorku.....	23
2.3 Vlastní měření.....	24
2.3.1 Teplotní programy ETA.....	26
2.4 Charakteristiky metody	26
2.5 Analýza dat	28
3. Výsledky	29
3.1 Charakteristiky metody	29
3.1.1 Kalibrace	29
3.1.2 Přesnost.....	30

3.1.3	Preciznost – Opakovatelnost.....	30
3.1.4	Mez detekce (Limit of detection, LOD)	30
3.1.5	Mez stanovitelnosti (Limit of quantitation, LOQ).....	31
3.1.6	Citlivost.....	31
3.1.7	Lineární dynamický rozsah.....	31
3.1.8	Charakteristická koncentrace prvku.....	31
3.2	Účinnost odstraňování Ni v závislosti na průtoku a teplotě.....	32
3.3	Analýza vzorků odebíraných v profilu KČOV.....	34
4.	Diskuze	37
4.1	Srovnání s účinností odstraňování Cu v KČOV Slavošovice.....	37
4.2	Srovnání s účinností odstraňování Hg v KČOV Slavošovice.....	38
4.3	Vliv vegetace na odstraňování kovů z odpadní vody	39
4.4	Srovnání s výsledky odstraňování dalších prvků v umělých mokřadech .	40
5.	Závěr.....	42
6.	Seznam literatury a použitých zdrojů	44

Seznam použitých zkratk

KČOV	kořenová čistírna odpadních vod
AAS	atomová absorpční spektrometrie
ETA	elektrotermická atomizace
NZ	nátoková zóna
PŘ	přítok
ODT	odtok
ÚO	účinnost odbourávání
T	teplota
CRM	certifikovaný referenční materiál
LOD	Limit of detection (mez detekce)
LOQ	Limit of quantitation (mez stanovitelnosti)

Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá sezónním monitorováním niklu ve vzorcích odpadní vody z kořenové čistírny Slavošovice. Nikl (*Niccolum*) je neušlechtilý kov. V periodické tabulce prvků jej řadíme do VIII. B skupiny společně s dalšími 8 prvky. Nikl je potenciální karcinogen. Jeho toxicita je pro vodní organismy mnohem větší než pro lidskou populaci. Při zvýšené koncentraci niklu se u lidí projevují karcinogenní účinky a vytváří se zánětlivé kožní dermatitidy.

Umělé mokřady jsou běžně používány pro čištění komunálních odpadních vod. Nejčastěji se jedná o odstranění organických látek, suspendujících pevných látek a mikrobiálního znečištění.^[1]

První kořenová čistička odpadních vod v České republice byla spuštěna v roce 1989. K rozvoji KČOV došlo až po roce 1995. Jejich počet v tomto roce činil v ČR 65 a na celém světě se odhadoval přibližně na 5000 vegetačních čistíren. V posledních letech se dostávají do značné obliby tzv. domácí čističky odpadních vod. Tyto systémy jsou oblíbené především pro jejich minimální finanční a časovou náročnost na údržbu, a také z hlediska ekologického a estetického.

Koncentrace niklu byla měřena atomovou absorpční spektrometrií. Tato metoda byla zvolena pro vhodné referenční rozmezí stanovení Ni v pitné vodě, které se obvykle pohybuje v koncentraci do 10 µg/l.

Cíle bakalářské práce

- Vypracovat literární rešerši na téma odstraňování niklu z odpadních vod za využití umělého mokřadu s důrazem na toxikologické aspekty.
- Validovat stanovení niklu metodou atomové absorpční spektrometrie.
- Sezónně monitorovat koncentraci niklu v odpadní vodě odebírané z umělého mokřadu.
- Zhodnotit účinnost odstraňování niklu z odpadní vody.

1 Teoretická část

1.1 Nikl

V dávné historii němečtí důlní horníci ve Westfálsku a v Sasku nazývali nikelin jako „Kupfernickel“, česky měděný skřítek, protože se podobal hodnotné měděné rudě, ale při hutnickém zpracování měď neobsahoval. A. F. Cronstedt jej popsal v roce 1751 a označil ho jako niccolum. ^[2]

1.1.1 Vlastnosti

Nikl se nachází v VIII. B skupině periodické soustavy prvků. Do této skupiny patří celkem 9 prvků, které jsou sestavené do tří řad po třech prvcích. Tyto jednotlivé řady se nazývají triády. První řada, do které patří Ni se nazývá triáda železa a odlišuje se svými vlastnostmi od dalších řad, které se nazývají lehké a těžké platinové kovy. ^[3]

Jelikož leží ve 4. periodě, je Ni řazen mezi tzv. neušlechtilé kovy. Tyto kovy jsou schopny vytěsnit vodík (H) z kyselin, jsou v nich tedy rozpustné. Vzhledem k jejich reaktivitě se v přírodě nalézají především ve sloučeninách na rozdíl od kovů ušlechtilých (Cu, Ag, Hg, Au). ^[4] Umístění Ni v periodické soustavě prvků je patrné z obrázku 1.

Má charakteristické stříbrolesklé zbarvení. Na vzduchu je velice stálý. Poměrně měkký, dobře kujný a tažný kov. ^[5]

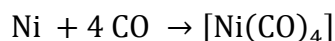
Protonové číslo Ni je 28, proto nabývá elektronové konfigurace $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Jeho elektronegativita je 1,9; ^[4] teplota tání 1455°C ; teplota varu 2913°C , relativní atomová hmotnost 58,6934 a hustota při 25°C $8,908\text{ kg/dm}^3$. ^[6]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
Vodík 1 H 1,00794(7)																	Helium 2 He 4,002602(2)
Lithium 3 Li 6,94(2)	Beryllium 4 Be 9,012182(3)																Neon 10 Ne 20,1797(8)
Sodík 11 Na 22,989770(2)	Hořčík 12 Mg 24,3050(6)																Fluor 9 F 18,9984032(5)
Draslík 19 K 39,0983(1)	Vápník 20 Ca 40,078(4)	Skandium 21 Sc 44,955910(5)	Titan 22 Ti 47,867(1)	Vanad 23 V 50,9415(1)	Chrom 24 Cr 51,9961(6)	Mangan 25 Mn 54,938044(9)	Železo 26 Fe 55,845(2)	Kobalt 27 Co 58,933200(2)	Nikl 28 Ni 58,6934(2)	Měď 29 Cu 63,546(3)	Zinek 30 Zn 65,39(2)	Gallium 31 Ga 69,723(1)	Germanium 32 Ge 72,61(2)	Arsen 33 As 74,92160(2)	Selen 34 Se 78,96(3)	Brom 35 Br 79,904(1)	Krypton 36 Kr 83,80(1)
Rubidium 37 Rb 85,4678(3)	Stroncium 38 Sr 87,62(1)	Yttrium 39 Y 88,90586(2)	Zirkonium 40 Zr 91,224(2)	Niob 41 Nb 92,90638(2)	Molybden 42 Mo 95,94(1)	Technezium 43 Tc (98,9063)	Ruthenium 44 Ru 101,07(2)	Rhodium 45 Rh 102,90550(2)	Paládium 46 Pd 106,42(1)	Sřbr 47 Ag 107,8682(2)	Kadmium 48 Cd 112,411(8)	Indium 49 In 114,818(3)	Cín 50 Sn 118,710(7)	Antimon 51 Sb 121,760(3)	Tellur 52 Te 127,60(3)	Jod 53 I 126,90447(1)	Xenon 54 Xe 131,29(2)
Ceolium 55 Cs 132,90545(2)	Baryum 56 Ba 137,327(7)	57-70 Lantha- noidy	Hafnium 72 Hf 178,49(2)	Tantal 73 Ta 183,8479(1)	Wolfram 74 W 183,84(1)	Rhenium 75 Re 186,207(1)	Osmium 76 Os 190,23(3)	Iridium 77 Ir 192,222(7)	Platina 78 Pt 195,078(2)	Zlato 79 Au 196,966569(2)	Rtuť 80 Hg 200,59(2)	Thalium 81 Tl 204,3833(2)	Olovo 82 Pb 207,2(1)	Bismut 83 Bi 208,98038(2)	Polonium 84 Po (209,9824)	Astat 85 At (209,9871)	Radon 86 Rn (222,0176)
Francium 87 Fr (223,0197)	Radium 88 Ra (226,0254)	89-102 Akti- noidy	Rutherfordium 104 Rf (261,110)	Dubnium 105 Db (262,1144)	Seaborgium 106 Sg (263,1196)	Bohrium 107 Bh (264,12)	Hassium 108 Hs (265,1308)	Melzarium 109 Mt (266)	Ununnilium 110 Uun (267)	Ununium 111 Uuu (272)	Ununbium 112 Uub (277)						
Lanthanoidy:			Lanthan 57 La 138,9050(2)	Cer 58 Ce 140,116(1)	Praseodym 59 Pr 140,90765(2)	Neodym 60 Nd 144,24(3)	Promethium 61 Pm (144,9127)	Samarium 62 Sm 150,36(3)	Europium 63 Eu 151,964(1)	Gadolium 64 Gd 157,25(3)	Terbium 65 Tb 158,92534(2)	Dysprosium 66 Dy 162,50(3)	Hoolum 67 Ho 164,93032(2)	Erbium 68 Er 167,26(3)	Thulium 69 Tm 168,93421(2)	Ytterbium 70 Yb 173,04(3)	Lutecium 71 Lu 174,967(1)
Aktinoidy:			Aktinium 89 Ac (227,0277)	Thorium 90 Th 232,0381(1)	Protaktinium 91 Pa 231,03688(2)	Uran 92 U 238,02891(1)	Neptunium 93 Np (237,0482)	Plutonium 94 Pu (244,0642)	Amercium 95 Am (243,0614)	Curium 96 Cm (247,0753)	Berkelium 97 Bk (247,0753)	Kalifornium 98 Cf (251,0796)	Einsteinium 99 Es (252,0830)	Fermium 100 Fm (257,0951)	Mendelevium 101 Md (258,1039)	Nobelium 102 No (259,1039)	Lawrencium 103 Lr (262,1039)

Obrázek 1: Periodická tabulka prvků – převzato a upraveno [7]

1.1.2 Výroba

Nejdůležitější rudou k průmyslové výrobě niklu je pentlandit. Rudný koncentrát se praží a potom se taví s NaHSO_4 a koksem. Během tavení se směs rozdělí na dvě vrstvy. Spodní vrstva obsahuje taveninu NiS , která se sbírá a posléze se pražením převádí na NiO . Čistý nikl se vyrábí Mondovým způsobem, založeným na reakci NiO s vodním plynem (směs vodíku a oxidu uhelnatého).



Při teplotě okolo 50°C dochází k redukci Ni na těkavý tetrakarbonyl niklu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, který se při teplotě 250°C rozloží na nikl a CO . Uvolněný oxid uhelnatý se vrací zpět do výroby. [3]

1.1.3 Stanovení

Mezi nejvýznamnější analytické metody ke stanovení Ni řadíme především atomová a molekulová spektrometrická stanovení.

Dle norem nemáme výhradně určeny metody pro stanovení tohoto prvku. Pro stanovení Ni jsou popsány metody, které se využívají pro jeho stanovení vedle ostatních kovů dle možností laboratoře. Zde je uveden přehled nepoužívanějších metod pro stanovení Ni: ^[8]

- Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou
- Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie
- Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
- Rozpouštěcí (stripping) voltametrie

1.1.4 Využití

Elementární nikl se používá především pro výrobu čtených slitin pro elektrotechnický a potravinářský průmysl. Práškový nikl se uplatňuje jako katalyzátor při hydrogenaci tuků. Síran nikelnatý slouží k výrobě nikelnatých katalyzátorů.^[9] Nikl též slouží ke galvanickému pokovování. Takto upravené povrchy jsou vhodné pro elektrolytické chromování.^[10]

1.1.5 Sloučeniny

V jednoduchých i komplexních sloučeninách se vyskytuje většinou s oxidačním číslem II. Ionty Ni^{2+} jsou stálé a mohou vytvářet různé koordinační sloučeniny. Ostatní oxidační stavy jsou naopak málo stálé. Nikl může vykazovat oxidační stavy IV, III, I a 0. V komplexních sloučeninách se vyskytuje i oxidační stav -I.^[9]

Oxid nikelnatý (NiO) se pro svou zelenou barvu používá jako vhodné barvivo pro barvení skla a keramiky. Černě zbarvený sulfid nikelnatý (NiS) je ve vodě nerozpustný. Světle zelený hydroxid nikelnatý ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) je rozpustný v kyselinách

a amoniaku. Po jeho rozpuštění v kyselinách získáme nikelnaté soli. Soli niklu jsou většinou hydráty: např. dusičnan nikelnatý $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, chlorid nikelnatý $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nebo síran nikelnatý $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Binární sloučeniny niklu jako jsou halogenidy, karbidy a další se též odvozují od oxidačního stavu II.^[9,11]

Významnou velmi těkavou a vysoce toxickou látkou je tetrakarbonyl nikl $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Tato nažloutlá kapalina se používá pro poniklovávání oceli a jiných kovů a je součástí výroby niklu.^[6]

Většinu komplexů tvoří středový atom Ni s oxidačním stavem +II, ale byly popsány i komplexní sloučeniny, kde se nikl vyskytuje i v jiném oxidačním stavu než +II. Ligandy jsou většinou NH_3 , CN^- , H_2O , SCN^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- . V roztocích se vyskytují komplexní sloučeniny niklu s koordinačním číslem 4 nebo 6.^[9]

Mezi významné organické sloučeniny patří šřavelan nikelnatý a octan nikelnatý.^[6]

1.1.6 Výskyt niklu ve vodách

Nikl se vyskytuje v přírodních zdrojích nejčastěji v minerálech společně se sírou, arsenem a méně často s antimonem. Je součástí gersdorfitu (NiAsS), pentlanditu $[(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8]$, nikelinu (NiAs), milleritu (NiS) a dále garnieritu a pyrrhotinu. Antropogenním zdrojem je převážně Ni vázaný v komplexních sloučeninách produkovaný při povrchové úpravě kovů a z odpadních vod barevné metalurgie. Dalším zdrojem může být keramický nebo sklářský průmysl případně chemický průmysl, kde se nikl používá jako katalyzátor.

Do vodního prostředí přichází kromě jednoduchého iontu Ni^{2+} , hydroxykomplexy $[\text{NiOH}]^+$ až $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$, karbonatokomplex $[\text{NiCO}_3(\text{aq})]^0$ a sulfatokomplex $[\text{NiSO}_4(\text{aq})]^0$. Odpadní vody z galvanického pokovování obsahují převážně Ni v kyanokomplexech $[\text{NiCN}]^+$ až $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ nebo amminokomplexech $[\text{NiNH}_3]^{2+}$ až $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Rozpustnost Ni ve vodním prostředí je ovlivněna převážně uhličitánem NiCO_3 , nebo hydroxidem $\text{Ni}(\text{OH})_2$. V případě přítomnosti sulfidů ve vodě přichází v úvahu i NiS .^[12]

1.1.6.1 Nikl v pitné vodě

Dle požadavků zákona o ochraně veřejného zdraví (č. 258/2000 Sb. v platném znění) je pitná voda sledována v rámci celostátního monitoringu jakosti pitné vody z veřejných vodovodů v ČR. ^[13]

Zdraví neohrožující denní příjem je podle WHO 12 µg/kg tělesné hmotnosti. Pokud uvažujeme, že příjem niklu z pitné vody je 20 % a denní příjem vody je 2 l, je limitní hodnota pro nikl ve vodě odhadnuta na 70 µg/l. V ČR stanovuje vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanovují hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, limitní hodnotu 20 µg/l. Očekává se, že evropskou směrnicí bude limit zmírněn na základě doporučení WHO na 70 µg/l.

Průměrná koncentrace niklu v pitné vodě v Evropě a USA je nižší než 10 µg/l. Vyšších hodnoty koncentrace niklu v pitné vodě jsou ovlivněny několikahodinovým stáním vody ve vodovodní baterii. Odstátá voda může obsahovat až několik set µg niklu/l. ^[14]

1.1.7 Způsob příjmu niklu rostlinami

Rostliny přijímají nikl z podloží převážně kořeny a jsou schopné ho akumulovat. V kyselějším prostředí se zvyšuje pohyblivost niklu a tím je zvýšen i příjem rostlinami. ^[8]

Nejsou jednoznačné důkazy o nezbytnosti niklu pro rostliny. Řada prací však poukazuje na pozitivní vliv pro růst rostlin. Koncentrace niklu v rostlinách se pohybuje v rozmezí 0,1 - 5 ppm na sušinu. Transport niklu z kořenů do nadzemních částí rostlin je zpomalován Cu^{2+} a Zn^{2+} . ^[14]

V nadbytku je nikl toxický. Jeho toxicita se udává v poměru Ni:Fe. Vysoký obsah niklu snižuje klíčivost semen mnoha plodin, způsobuje retardaci růstu nadzemních i podzemních částí rostlin, způsobuje deformaci a abnormality květů, inhibuje fotosyntézu a transpiraci. ^[15]

1.1.8 Toxicita – zdravotní rizika

Nikl patří mezi potenciální karcinogeny. Jeho toxicita je pro některé vodní organismy příliš vysoká, a proto je koncentrace Ni ve vodárenských tocích přísněji hodnocena než v pitné vodě. ^[12] Přirozeně se vyskytuje ve stopovém množství, nejčastěji jako součást enzymů. ^[8] Působí jako kofaktor nebo strukturní komponenta specifických metaloenzymů, mezi které patří ureáza, hydrogenáza, metylkoenzym M reduktáza a další. Odborníci předpokládají, že nikl ovlivňuje u vyšších organismů metabolismus vitamínu B₁₂. ^[16]

Vliv niklu na lidský organismus je jednoznačně negativní. Klinické příznaky se rychle objevují u akutních otrav při jednorázové či opakované expozici vysokými dávkami nebo se mohou rozvíjet pomalu u chronické otravy, kdy jsou osoby dlouhodobě nebo opakovaně vystavovány malým chemickým dávkám. ^[17] Závažné následky se mohou objevit po dlouhodobé nejčastěji profesní expozici niklu. Dlouhodobé vystavování účinkům niklu způsobuje rakovinu plic, nosní přepážky a méně často hltanu. Mezi nejnebezpečnější sloučeniny z hlediska karcinogenních účinků patří sulfid a oxid. ^[18] Akutní otrava působí poškození trávicího traktu, cév, ledvin, srdce a centrální nervové soustavy. ^[8]

Účinky niklu nejsou pouze karcinogenní, ale také místní, zánětlivé obvykle však založené na alergickém podkladě. Při kontaktu s kůží dochází v 6-10% populace ke vzniku kožní dermatitidy, nazývané niklový svrab. Toto onemocnění se vyskytuje jak u profesně, tak u neprofesně exponovaných osob, především u žen, u nichž dochází k přímému kontaktu s předměty denní potřeby jako mincemi, kuchyňských nádobím, šperky. Mezi příznaky kožní dermatitidy patří zarudnutí kůže a při trvalém kontaktu s Ni může dojít až ke vzniku chronických ekzémů. Vážně nebezpečné jsou u alergiků náušnice obsahující příměs Ni. Ucho patří mezi citlivé části a může dojít až k otokům hlavy a astmatickým záchvatům. Zvýšený počet astmatických záchvatů byl také zjištěn u pracovníků galvanizoven, kteří jsou vystaveni aerosolu z lázní obsahujících Ni. ^[8,18]

Nikl je nejčastěji přijímán do těla potravou a to až z 90%. Avšak tento způsob nepředstavuje velké riziko. Pouze 2-3% Ni přijatá tímto způsobem jsou absorbována. Mezi vážně ohroženou skupinu patří kuřáci. Cigaretový kouř obsahuje

tetrakarbonylniklu. ^[8] Na rozdíl od akutní toxicity anorganických sloučenin je tetrakarbonyl niklu mimořádně jedovatý. ^[18] Prvním příznakem je kašel, závratě, bolesti hlavy, při dlouhotrvající expozici je ztížené dýchání, cyanóza, horečky a zvracení. Dochází k edému a hyperémii plic. ^[19]

1.2 Mokřadní systém

Mokřady se vyskytují na všech kontinentech kromě Antarktidy a ve všech podnebních pásmech od tropů až po tundru. Řadíme je mezi nejdůležitější ekosystémy na zemi. Nemůžeme je klasifikovat jako čistě suchozemské ani čistě vodní a dokonce ani jako mezistupeň mezi těmito dvěma systémy, protože mají své vlastní jedinečné vlastnosti.

Nachází se mezi zemským povrchem a vodní prostorem. V čase se z mokřadů stává suchozemský povrch v důsledku poklesu vodní hladiny, usazování nebo z důvodu změny rostlinného společenstva. Naopak zvyšováním hladiny přilehlých vodních ploch může dojít k pohlcení do vodního komplexu. Mokřady jsou obvykle součástí velkého rostlinného kontinua, a proto se nedají určit jejich hranice. ^[20]

1.2.1 Umělé mokřady

Dle Hammera a Bastiana je umělý mokřad definován jako: „Uměle vytvořený komplex zvodnatělého nebo mělce zaplaveného zemního lože, emerzní, submerzní nebo plovoucí vegetace, živočichů a vody, který napodobuje přirozené mokřady pro praktické využití.“ ^[21]

Klasifikace umělých mokřadů je založena na druhu zasazených rostlin nebo na typu přitékající vody. Umělé mokřady rozdělujeme dle rostoucí vegetace do tří skupin:

1. mokřady s plovoucími rostlinami
2. mokřady s ponořenými (submerzními) rostlinami
3. mokřady s vynořenými (emerzními) rostlinami

Další klasifikace je založena na typu toku upravované vody. Dle typu toku rozlišujeme mokřady s:

- 1) povrchovým tokem
- 2) podpovrchovým tokem
 - a. horizontální
 - b. vertikální

V praxi se při čištění odpadních vod používají i kombinace výše uvedených systémů za účelem využití jejich specifických výhod. Kvalita odtékající vody z umělých mokřadů se zlepšuje se složitostí zařízení. ^[22]

1.2.2 Kořenové čistírny

První kořenová čistička v ČR byla uvedena do provozu v roce 1989. ^[23] Kvůli odporu vodohospodářských orgánů a skutečnosti, že KČOV nebyly na seznamu tzv. „doporučených způsobů čištění odpadních vod pro malé zdroje znečištění“, docházelo k pomalému rozvoji čistíren. Po zrušení tohoto seznamu a větší finanční nezávislosti obcí došlo k rozvoji KČOV. ^[24] Ke konci roku na 1995 bylo v České republice v provozu 62 kořenových čistíren. ^[23] V některých zemích trvalo více jak 10 let, než KČOV byly akceptovány vodohospodářskými institucemi. Příčinou byla určitá nedůvěra k jednoduchosti systému. Dnes jsou KČOV akceptovány ve většině evropských zemí jako vhodný způsob čištění odpadních vod pro malé zdroje znečištění. Slouží především k odstraňování organických a nerozpuštěných látek. Svoji funkci plní velmi dobře bez ohledu na roční období.

Základním principem KČOV je horizontální průtok odpadní vody skrz propustný substrát, který je osázen mokřadními rostlinami. Při průtoku odpadní vody přes filtrační materiál dochází k odstraňování nečistot kombinací fyzikálních, chemických a biologických procesů. Před kořenovou čistírnou je vždy nutné zařadit mechanické předčištění. Pokud by nedošlo k odstranění nerozpuštěných látek, mohlo by dojít k ucpání filtračního lože. Pro domovní čistírnu je vhodný septik, usazovací nádrž nebo domovní anaerobní filtr. Pro malé obce je nejvhodnější k odstranění nerozpuštěných látek kombinace česlí a štěrbínové nádrže. Splašky s dešťovými splachy

přiváděné v jednotné kanalizaci je nutné oddělit. K tomu se používá lapák písku nebo šterku.

Filtrační lože je obvykle hluboké 60 - 80 cm a substrát musí být dostatečně propustný. Nejvhodnější je použití praného šterku, drceného kameniva nebo kačírku. Je vhodné používat pouze jeden druh substrátu. Aby nedocházelo k nekontrolovaným průsakům do podloží a následnému znehodnocování podzemních vod, musí být filtrační lože odděleno od podloží nepropustnou vrstvou, nejběžněji plastovou fólií (PVC, PE).

Kořenové čistírny jsou především navrhnuty tak, aby bylo zajištěno dostatečné odstranění organických a nerozpuštěných látek. Zpočátku byly KČOV navrhovány s jedním vegetačním polem bez omezení velikosti. To vedlo ke špatnému pročišťování odpadních vod. Tento nedostatek byl snížen rozdělením celkové plochy na několik menších polí, ale to na druhou stranu vedlo ke zvětšení celkové plochy čistírny. Na obrázku 2 je ukázka KČOV, která má dvě vegetační pole.

Vegetace v kořenových čistírnách plní řadu důležitých funkcí. V našich podnebních podmínkách je nejdůležitější v zimním období funkce termoregulační. Z tohoto důvodu se vegetace sklízí až v předjaří. Další významnou funkcí rostlin je symbióza s přisedlými mikroorganismy. Pro osázení KČOV se nejvíce používá rákos obecný (*Phragmites australis*) (na obrázku 3) a chrastice rákosovitá (*Phalaris arundinacea*). Orobince (*Typha spp.*) a různé druhy kosatců (*Iris spp.*) se používají pro domácí kořenové čistírny, protože mají i estetický charakter.^[24]



Obrázek 2: KČOV rozdělena na dvě vegetační pole [25]



Obrázek 3: Rákos obecný (*Phragmites australis*)[25]

1.2.2.1 Účinnost

Účinnost KČOV je v České republice hodnocena podle podílu odstranění pozorovaných látek. Hodnocení se vyjadřuje v procentech. Toto hodnocení je nevhodné, protože nevypovídá nic o koncentraci přitékající nebo odtékající odpadní vody. Hodnocení v procentech odstranění není vhodné především u méně koncentrovaných odpadních vod (splaškové vody společně s dešťovými splachy). Toto je hlavní důvod, proč musíme klást důraz na kvalitu vyčištěné vody. Nižší procentuální účinek je charakteristický především pro KČOV, kam přitékají zředěné odpadní vody. Na tento fakt často poukazují odpůrci kořenových čistíren, kteří uvádějí, že čistírny nejsou schopny zajistit dostatečný účinek čištění, aniž by vzali v úvahu kvalitu přitékající a vyčištěné vody. Účinnost kořenové čistírny je dána velikostí vegetačních polí. Zvětšením vegetačních polí lze zvýšit účinnost KČOV. ^[20]

1.2.2.2 Výhody a nevýhody dle Vymazala ^[24]

Výhody KČOV

- jsou schopny čistit odpadní vody i s nízkou koncentrací organických látek, což klasické čistírny nedokážou
- dobře se přizpůsobují kolísání množství a kvality odpadních vod
- mohou pracovat přerušovaně, což klasické čistírny nemohou
- vyžadují minimální údržbu v pravidelných intervalech
- ke svému provozu nepotřebují elektrickou energii
- mají menší poruchovost než klasické čistírny odpadních vod
- dobře zapadnou do krajiny, plní tedy i funkci estetickou

Nevýhody KČOV

- v porovnání s klasickými čističkami jsou náročnější na plochu
- k odstraňování amoniakálního dusíku a fosforu nejsou příliš vhodné
- na odtoku se může objevit bílý povlak tvořený elementární sírou, která se tvoří oxidací sirovodíku, který může (ale nemusí) vznikat při anaerobních poměrech ve filtračních ložích
- řízení čistícího procesu, analýza problémů v systému a aplikace nápravných opatření je obtížnější než ve strojních čistírnách

1.2.3 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je významná optická metoda pro určení prvkového složení látek ve velmi různorodých vzorcích. Jedná se o velmi specifickou metodu, kterou lze použít pro stanovení kovů a polokovů, celkově asi 70 prvků periodické tabulky. Přeměna stanovovaného prvku na volné atomy probíhá v atomizátoru, který slouží jako generátor i rezervoár volných atomů. ^[6] Snadno atomizující prvky se stanovují v plamenu v koncentracích okolo 0,1 µg/ml. Pro ultrastopovou analýzu je vhodnější použít elektrotermickou atomizaci, kdy je mez

stanovitelnosti až o tři řády nižší (ng/ml). Analýzu lze provádět bez předešlé separace prvků.

Ze zdroje primárního záření vychází záření o určitých vlnových délkách. Jako zdroj tohoto záření se nejčastěji používá výbojka s dutou katodou. Emisní záření prochází absorpčním prostředím. K absorpci primárního záření dochází v atomizátoru. V tomto prostoru jsou volné atomy, které absorbují záření o určitých vlnových délkách. Monochromátor slouží k izolaci měřené čáry a ostatní emisní čáry z původního záření jsou zeslabeny.^[26]

K rutinnímu používání elektrotermického atomizátoru došlo v 70. letech 20. století. Obvykle se jedná o odporově vyhřívaný grafitový atomizátor, do kterého je dávkováno malé množství vzorku pomocí automatického dávkovače. Pro zvýšení chemické odolnosti jsou kyvety pyrolyticky upraveny.^[27, 28]

Grafitové kyvety jsou postupně ohřívány procházejícím elektrickým proudem a tím dochází k atomizaci. Ohřev probíhá v ochranné atmosféře argonu o velmi vysoké čistotě, tím se zabrání přístupu kyslíku ze vzduchu ke kyvetě z grafitu. Výhodou použití elektrotermického atomizátoru je, že veškeré nadávkované množství analytu se podílí na absorpci primárního záření a tím je dosaženo vyšší citlivosti než při použití plamenového atomizátoru.^[26] Hlavní část atomizátoru je vodorovně umístěná trubice s dávkovacím otvorem uprostřed. Hlavice elektrotermického atomizátoru je během měření chlazená vodou, aby nedoházelo k přehřátí atomizátoru.^[29, 30]

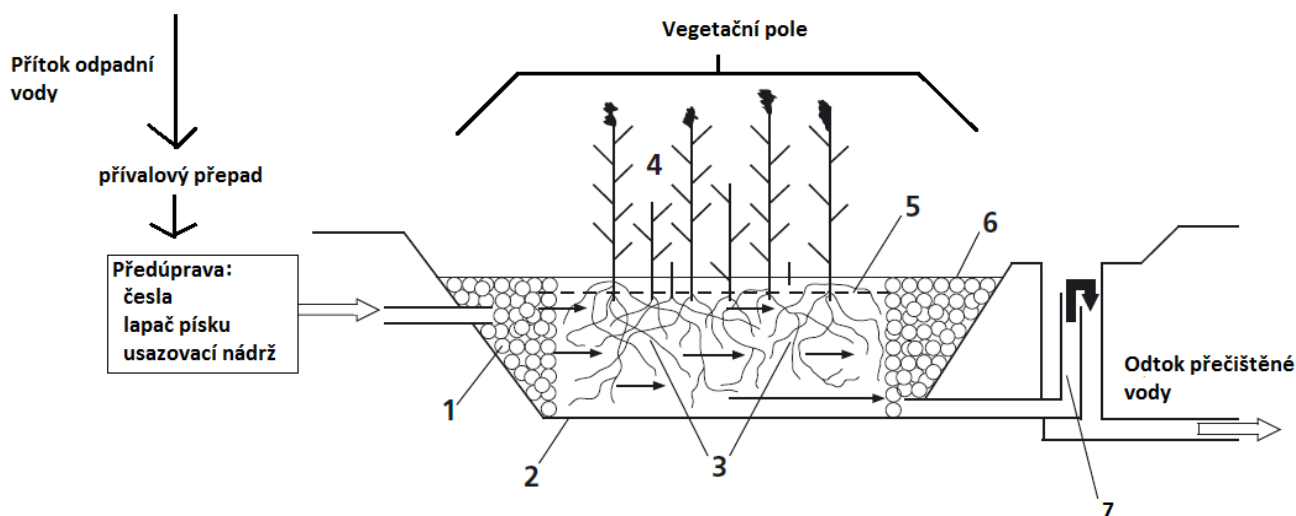
I přes velký pokrok v moderních analytických metodách jako jsou např. metoda neutronové aktivační analýzy, elektrochemické metody, metoda emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) nebo metoda ICP-MS, která spojuje výhody ICP a hmotnostní spektrometrie, zůstává metoda atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA-ASS) stále jednou z nejvyužívanějších technik pro stanovení prvků. Její velkou předností je minimální spotřeba vzorku, což je důležité při analýzách maloobjemových vzorků.^[27]

2. Metodika

2.1 Popis KČOV

Vzorky odpadní vody byly odebírány z kořenové čistírny odpadních vod s horizontálním podpovrchovým tokem. Mnou zkoumaná čistírna se nachází v obci Slavošovice, která je vzdálená 15 km východně od Českých Budějovic. Přesná poloha kořenové čistírny dle GPS souřadnice je: 48°57'40.814"N, 14°39'31.017"E. Kořenová čistírna odpadních vod (KČOV) je v provozu od r. 2001.

Jednotnou obecní kanalizací je přiváděna odpadní voda do předčišťovací části KČOV, která se skládá z česlí, lapače písku a usazovací nádrže. Odtud je vedena rovnoměrně do dvou vegetačních polí osázených rákosem obecným (*Phragmites australis*). Schéma KČOV je zobrazeno na obrázku 4. Vyčištěná voda je odváděna do blízkého potoka. Technické parametry KČOV Slavošovice jsou uvedeny v tabulce 1.



1 - distribuční zóna (kamenivo, 50-200mm), 2 - nepropustná bariéra (PE nebo PVC),
3 - filtrační materiál (kačírek, štěrk, drcení kamenivo), 4 - vegetace, 5 - výška vodní
hladiny v kořenovém loži nastavitelná v odtokové šachtě, 6 - odtoková zóna (shodná
s distribuční zónou), 7 - sběrná drenáž, 8 - regulace výšky hladiny

Obrázek 4: Typické uspořádání KČOV – převzato [31]

Tabulka 1: Základní technické charakteristiky KČOV v obci Slavošovice

Délka vegetačního pole [m]	17
Šířka vegetačního pole [m]	22
Hloubka vegetačního pole [m]	0,9
Sklon dna vegetačního pole [%]	1,0
Počet vegetačních polí	2
Počet ekvivalentních obyvatel (EO) ^{a)}	150
Počet obyvatel připojených na kanalizační síť	60 - 80
Plocha vegetačního pole na 1 EO [m ²]	5
Hrubost substrátového štěrku [cm]	1 - 2
Hrubost štěrku v nátokové a odtokové zóně [cm]	5 - 10
Průměrná doba zdržení [den] ^{b)}	9,8

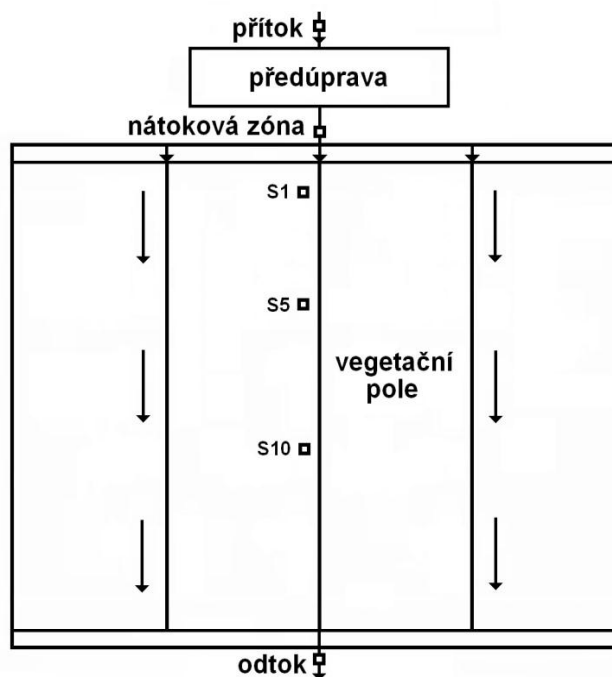
a) Ekvivalentní obyvatel (EO) je definován produkcí znečištění 60 g BSK₅ (biochemická spotřeba kyslíku při odbourávání organického znečištění za 5 dnů v temnu a při teplotě 20 °C) za den.

b) Doba zdržení vody je značně variabilní, závisí zejména na množství vody na přítoku, intenzitě srážek, propustnosti vegetačního pole, teplotě a evapotranspiraci zapojeného porostu mokřadní vegetace.

2.2 Odběr vzorku

První vzorky vody z KČOV Slavošovice byly odebrány 10. 3. 2015. Během tohoto roku bylo provedeno celkem 8 odběrů. Odpadní voda byla vždy odebrána na šesti různých místech umělého mokřadu – na přítoku před přečištěním, v nátokové zóně, v místech vzdálených 1, 5 a 10 m (místa označena S1, S5, S10) od nátokové zóny a na odtoku (viz obrázek 5).

Vzorky byly odebírány z hloubky 40 cm pomocí odběrové trubice s ručním nasáváním do plastových vzorkovnic o objemu 250 ml. Tyto vzorkovnice byly vždy naplněny zcela po okraj nádoby, aby mezi odebranou vodou a víčkem nevznikla vzduchová bublina. Vzorky se nefiltrovaly, pouze se okyselily 1 ml HNO₃ čistoty suprapure (Merck, Darmstadt, SRN). Pro delší uchování byly skladovány v lednici.



Obrázek 5: Místa odběru vzorků v KČOV – převzato a upraveno [32]

2.3 Vlastní měření

K vlastnímu stanovení byl použit AAS iCE 3500 series (Thermo Scientific, Cambridge, Velká Británie), který je znázorněn na obrázku 6.

Přeměna niklu na volné atomy probíhala v grafitovém elektrotermickém atomizátoru, do kterého bylo dávkováno 20 μl vzorku pomocí automatického dávkovače. Grafitové kyvety s prodlouženou životností (Thermo Fisher Scientific, Dreieich, SRN) byly postupně ohřívány procházejícím elektrickým proudem v ochranné atmosféře argonu čistoty 0,99998 (Linde). Hlavice elektrotermického atomizátoru byla během měření chlazená vodou, aby nedošlo k přehřátí atomizátoru.

Před každým měřením jsem si připravila roztok standardu o koncentraci 20 $\mu\text{g/l}$. Pro přípravu kalibračních roztoků byl použit zásobní roztok Ni o koncentraci 1000 mg/l CertiPUR (Merck, Darmstadt, SRN). Jako blank a zředovací roztok byla použita

deionizovaná voda. Tato deionizovaná voda byla připravena pomocí zařízení Synergy (Merck – Millipore, Molsheim, Francie).

Vzorky odpadní vody o objemu 250 ml byly zakonzervovány 1 ml HNO_3 a uchovány v chladu v lednici. Při manipulaci s plastovými vzorkovacími nádobami bylo nutné pracovat opatrně, aby nedošlo k promíchání vzorku, a tím ke zviření sedimentu na dně nádoby. Vzorky, zředovací roztok, deionizovanou vodu a standard jsem nalila do předem vymytých nádobek v automatickém dávkovači přístroje.

Metodu měření jsem si nastavila v řídicím programu přístroje. Více informací o nastavení teplot a času měřících fází je uvedeno v kapitole 2.3.1. Nespecifická absorpce pozadí byla korigována pomocí Zeemannova jevu. Vlnová délka měření byla 232 nm.

Přístroj nejprve změřil blank, kalibrační standardy 2, 4, 6, 8 a 10 $\mu\text{g/l}$ a poté vlastní vzorky odpadní vody.



Obrázek 6: AAS používaný ke stanovení Ni

2.3.1 Teplotní programy ETA

Elektrotermická atomizace má několik teplotních kroků, které jsou důsledně optimalizovány. Každý teplotní krok je charakterizován rychlostí nárůstu teploty, konečnou teplotou, dobou, po kterou je tato teplota udržena, průtokem a typem inertního plynu. ^[29]

- **Fáze sušení** – vzorek je dávkován do elektrotermického atomizátoru (na stěny grafitové kyvety) a sušen při teplotě 120°C po dobu 30 s
- **Fáze termické úpravy (rozkladu)** – rozklad matrice na plynné produkty probíhá za vyšší teploty 1000°C po dobu 20 s bez ztráty analyzovaného prvku
- **Fáze atomizace** – rychlý nárůst teploty na 2500°C, odpaření analytu a štěpení molekul na atomy, proces atomizace trvá 3 s
- **Fáze čištění** – odpařování složek vzorků (při teplotě 2600°C po dobu 3 s), které zde mohly zůstat z předešlé fáze atomizace

2.4 Charakteristiky metody

Mez detekce je dána nejmenším množstvím analytu ve vzorku, které můžeme stanovit danou metodou. Vyjadřuje schopnost analytického systému rozlišit přístrojový šum a analytický signál. Hodnotu lze spolehlivě odlišit od slepé zkoušky. ^[33]

Citlivost (senzitivita) je určena směrnicí kalibrační závislosti. Vyjadřuje závislost přírůstku měřené veličiny na jednotku koncentrace. Analytickou citlivost můžeme také definovat jako nejmenší rozdíl koncentrací, který lze ještě s určitou spolehlivostí (obvykle 95%) rozlišit. ^[28]

Mez stanovitelnosti je ukazatel schopnosti systému analyzovat reálné vzorky. Vyjadřuje nejnížší množství analytu, které může být stanoveno s požadovanou přesností. Hodnota může být volena jako 10ti násobek meze detekce. ^[34]

Lineární dynamický rozsah je určen šířkou intervalu koncentrací, kde je signál přímo úměrný množství analytu. Dolní hranice je často mezi stanovitelnosti, protože tato hodnota představuje nejmenší množství látky, které jsme schopni stanovit s určitou přesností. [35,36]

Korelační koeficient vyjadřuje vzájemnou závislost dvou náhodných proměnných, které jsou na sobě lineárně závislé. [37]

Preciznost (do roku 2008 označována jako přesnost) je dána mírou shody mezi výsledky, které jsme získali opakovanou analýzou vzorku za stejných předem stanovených podmínek. Stanovení se provádí buď v sérii za sebou, nebo dochází k jednomu stanovení každý den během předem stanoveného časového intervalu anebo je vzorek rozeslán k analýze mezi laboratořemi. Dle těchto podmínek rozlišujeme preciznost v sérii (opakovatelnost) a v čase (reprodukovatelnost).

Opakovatelnost je rozhodující pro kvalitu laboratorní metody. Je dána jako směrodatná odchylka výsledků analýz, které byly provedeny v jedné laboratoři na stejném vzorku, vybraným pracovníkem na určitém přístroji. Mezi jednotlivými měřeními nesmí dojít ke změně kalibrace a je třeba zajistit stabilitu analytu ve vzorku po celou dobu měření.

Reprodukovatelnost je určena jako směrodatná odchylka získaných výsledků stejného homogenního vzorku stejnou metodou, avšak v různých časech, různými pracovníky, na různém zařízení. Reprodukovatelnost může být buď stanovena v jedné laboratoři, kdy dochází k měření jednoho určitého vzorku během několika dní nebo je prováděna mezilaboratorně. Při hodnocení mezilaboratorní preciznosti je důležité zajistit stabilitu vzorku během transportu.

Absolutní preciznosti nelze nikdy dosáhnout. Vždy dojde k náhodným chybám, které způsobí rozptýlení výsledků kolem průměrné hodnoty měření. Preciznost metody není pro celé rozpětí koncentrace stejná. [28,36]

Přesnost (do roku 2008 označována jako správnost) definujeme jako shodu mezi naměřenou a skutečnou hodnotou obsahu analytu. Určíme ji analýzou certifikovaného referenčního materiálu, porovnáním výsledků s výsledky, které byly získány jinou nezávislou metodou nebo při hodnocení mezilaboratorní preciznosti. ^[28]

2.5 Analýza dat

Kalibrační graf a graf znázorňující závislost účinnosti odstraňování niklu v jednotlivých částech KČOV byly vytvořeny v programu *Origin 6.0*. Variabilita dat v grafu závislosti účinnosti odstraňování niklu v jednotlivých částech KČOV je charakterizována směrodatnou odchylkou, která byla spočtena v tabulkovém procesoru *Microsoft Office Excel 2007*. V tomto programu byly též vytvořeny obrázky 8 a 9.

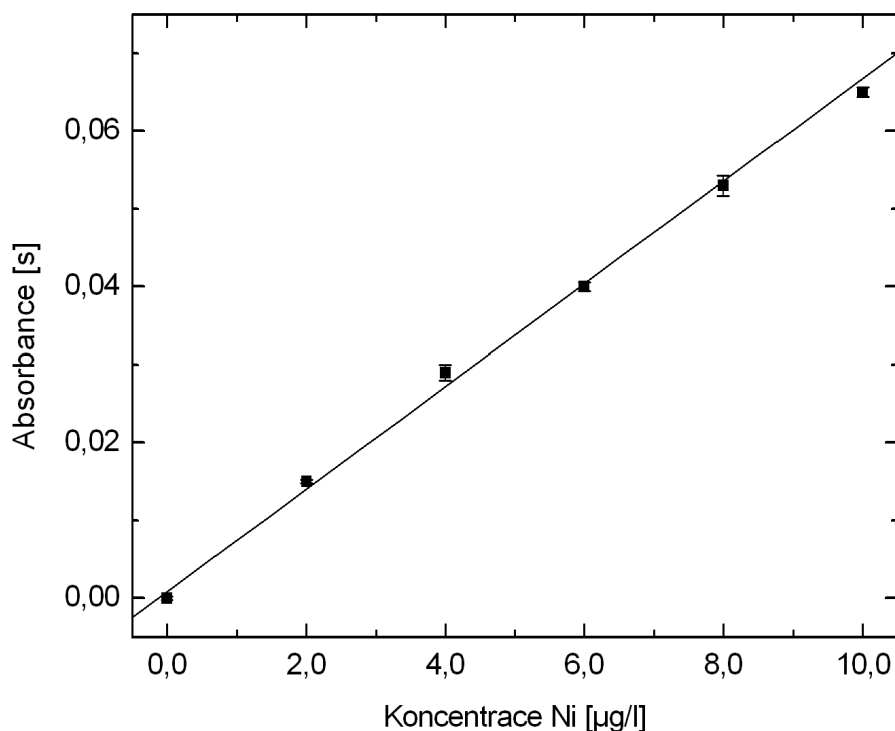
3. Výsledky

3.1 Charakteristiky metody

3.1.1 Kalibrace

Pro proměření kalibrace byly použity standardní roztoky o známé koncentraci. Ze zásobního roztoku standardu (1000 mg/l) jsem si připravila roztok o koncentraci 20 µg/l. Zvolila jsem si koncentrace kalibračních roztoků tak, aby se očekávaná koncentrace Ni v odpadní vodě z KČOV Slavošovice pohybovala ve vymezeném intervalu kalibračních roztoků.

Kalibrační graf na obrázku 7 popisuje závislost absorbance na koncentraci kalibračních roztoků. Z naměřených hodnot jsem získala hodnotu korelačního koeficientu, který je 0,9992.



Obrázek 7: Kalibrační graf

3.1.2 Přesnost

Přesnost (do roku 2008 označována jako správnost) byla určena pomocí analýzy certifikovaného referenčního materiálu (CRM). Byl použit víceprvkový CRM SPS-WW2 Batch 108 Wastewater (Spectrapure Standardsas., Oslo, Norsko). Před vlastním stanovením byl změřen blank, 5 standardních vzorků o koncentraci (2, 4, 6, 8 a 10 µg/l) a poté 5x CRM. Naměřené koncentrace Ni v CRM jsou uvedeny v tabulce 2.

Ze získaných hodnot byla vypočtena přesnost analytické metody. Hodnota byla určena 97,64%. Získaný výsledek dokazuje dostatečnou přesnost použité metody.

Tabulka 2: Koncentrace Ni v CRM

CRM	Koncentrace [µg/l]
1	5,33
2	4,62
3	4,67
4	4,91
5	4,88

3.1.3 Preciznost – Opakovatelnost

Opakovatelnost byla určena pomocí víceprvkového CRM SPS-WW2 Batch 108 Wastewater (Spectrapure Standardsas., Oslo, Norsko). Měření bylo založeno na opakovaném měření CRM o koncentraci 5 µg/l za nezměněných podmínek. Měření v sérii poskytlo celkem 10 výsledků, ze kterých byl vypočten odhad směrodatné odchylky. Vypočtená hodnota činí 3,53%.

3.1.4 Mez detekce (Limit of detection, LOD)

Určení meze detekce (LOD) je založeno na opakovaném měření absorbance slepého vzorku. Pro výpočet LOD ze směrodatné odchylky blanku jsem použila konvenci zpracovanou Kaiserem.^[38] Podle ní by signál koncentrace naměřených hodnot

měl být roven trojnásobku směrodatné odchylky nulového vzorku, takzvané 3σ - kritérium. Hodnota meze detekce dle uvedeného pravidla se rovná $0,161 \mu\text{g/l}$.

3.1.5 Mez stanovitelnosti (Limit of quantitation, LOQ)

Hodnota meze stanovitelnosti (LOQ) se obvykle využívá jako počátek pracovního rozsahu metody. Rovněž k určení této charakteristiky metody je využíváno opakovaného měření absorbance slepého vzorku. K výpočtu se využívá 10σ – kritérium, kdy koncentrace analytu odpovídá desetinásobku směrodatné odchylky signálu blanku.

Z naměřených hodnot signálu jsem vypočetla mez stanovitelnosti o hodnotě $0,537 \mu\text{g/l}$.

3.1.6 Citlivost

Citlivost stanovení se vyjadřuje směrnici kalibrační závislosti. Podílejí se na ní konstrukční vlastnosti detektoru a vlastnosti specifické pro analyt.

Hodnota směrnice kalibrační závislosti je rovna $0,009 \text{ s.l}/\mu\text{g}$.

3.1.7 Lineární dynamický rozsah

Při použití zařízení pro kvantitativní analýzu je rozhodující rovněž lineární dynamický rozsah (LDR). Jako spodní hranice je obvykle udávána hodnota meze stanovitelnosti.

Lineární dynamický rozsah pro stanovení Ni je dán intervalem koncentrací $0,537 - 10 \mu\text{g/l}$.

3.1.8 Charakteristická koncentrace prvku

Je taková hodnota koncentrace prvku, která absorbuje 1% záření a zároveň odpovídá absorbanci $0,0044$. Vyjadřuje se pomocí hmotnostní koncentrace ve vzorku.

Charakteristická koncentrace Ni činí $0,538 \mu\text{g/l}$.

Výše uvedené charakteristiky metody jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3: Charakteristiky analytické metody

Charakteristika metody	Získaná hodnota
Mez detekce [$\mu\text{g/l}$]	0,161
Mez stanovitelnosti [$\mu\text{g/l}$]	0,537
Citlivost [s.l/ μg]	9×10^{-3}
Lineární dynamický rozsah [$\mu\text{g/l}$]	0,537 - 10
Korelační koeficient	0,9992
Preciznost – opakovatelnost [%]	3,53
Přesnost – CRM [%]	97,64
Charakteristická koncentrace prvku [$\mu\text{g/l}$]	0,538

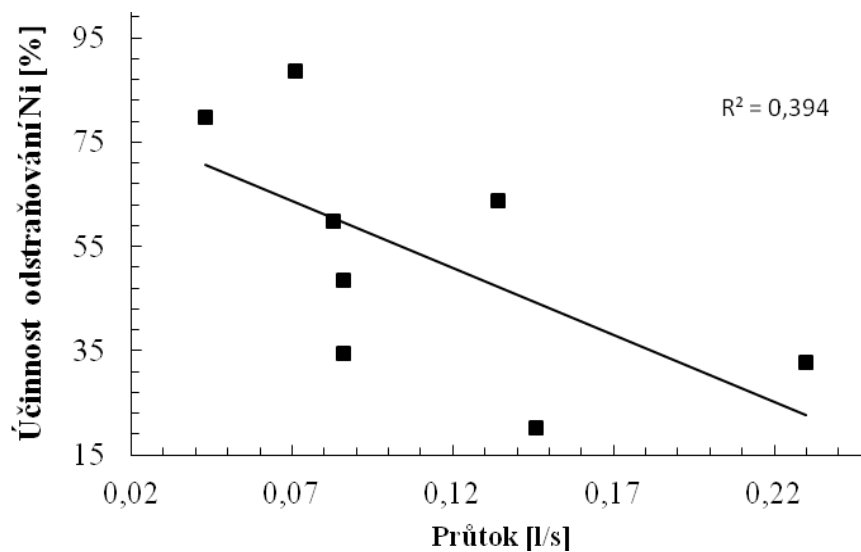
3.2 Účinnost odstraňování Ni v závislosti na průtoku a teplotě

Ze získaných výsledků měření koncentrace niklu na přítoku a odtoku jsem určila jaká je účinnost odstranění Ni z odpadní vody v umělém mokřadu. Výsledky výpočtů jsou uvedeny v grafické podobě na obrázcích 8 a 9. Na obrázku 8 je znázorněn vliv teploty na odstranění Ni. Na obrázku 9 je ukázáno, jak může intenzita průtoku ovlivnit odstranění prvku. Účinnost odstranění je dána podílem odstraněného niklu vyjádřeného v procentech. Průměrná hodnota odstranění Ni z 8 měření se rovná 55, 9%.

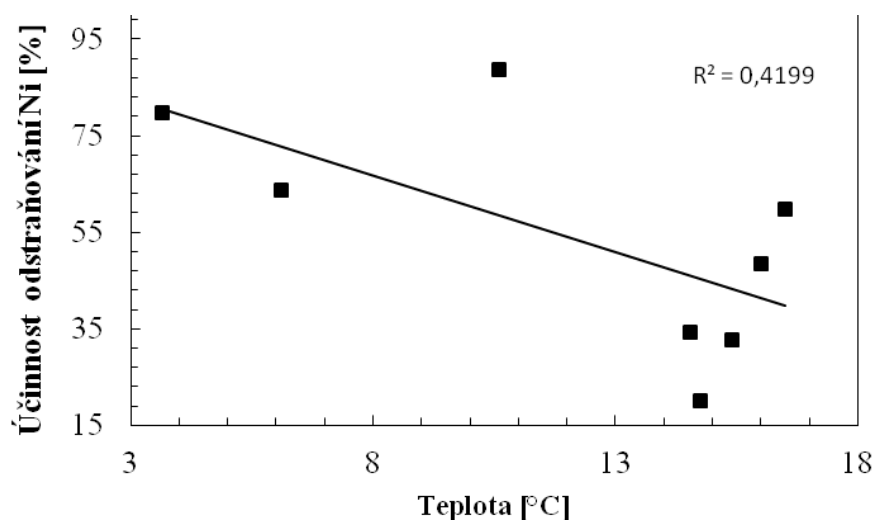
K jednotlivým závislostem jsem určila korelační koeficient. Pro obrázek 8 činil korelační koeficient 0,394 a u obrázku 9 se rovnal 0,419. Dle zvolené tabulky korelačního rozmezí spadají obě hodnoty do střední korelace.

Tabulkové hodnoty korelace:

- 0,1 – 0,3 slabá korelace
- 0,4 – 0,6 střední korelace
- 0,7 – 0,8 silná korelace
- nad 0,9 velmi silná korelace



Obrázek 8: Závislost účinnosti odstraňování Ni na průtoku



Obrázek 9: Závislost účinnosti odstraňování Ni na teplotě

3.3 Analýza vzorků odebíraných v profilu KČOV

Během roku 2015 byla analyzována odpadní voda ze slavošovické kořenové čistírny. Před vlastní experimentální prací jsem provedla validaci metody, jejíž charakteristiky jsou uvedeny v kapitole 3.1.

V období od března do září bylo provedeno osm odběrů. Postup a způsob odběrů vzorků je popsán v kapitole 2.2.

Tabulka 4 udává koncentrace Ni [$\mu\text{g/l}$] v šesti různých částech umělého mokřadu. Hodnoty naměřených koncentrací na přítoku a odtoku dokazují, že během průtoku vody KČOV dochází k odstraňování Ni. Již v nátokové zóně dle získaných koncentrací si můžeme ověřit, že dochází k zadržování Ni. Pokles koncentrace je o několik setin až jednotek $\mu\text{g/l}$. V místech S1, S5 a S10, která se nachází ve vegetačním poli KČOV ve vzdálenostech 1, 5, 10 metrů od hrany nátokové zóny, nemůže být odstraňování směrem k odtoku lineární, jelikož je průtok vody ovlivňován intenzitou přítoku, povětrnostními vlivy a hustotou vegetace. Na odtoku dochází k výraznému snížení koncentrace oproti přítoku. Zvýšená koncentrace Ni na odtoku oproti S10 ze dne 8. 6. a 2. 7. může být též způsobena výše uvedenými vnějšími vlivy.

Koncentrace Ni v jednotlivých částech KČOV se lišily, což je způsobeno různou teplotou a mírou vypařování vody. Z toho vyplývá, že koncentrace niklu může kolísat v závislosti na ročním období, intenzitě průtoku, ale také na míře znečištění přitékající vody.

Teploty měřené 1 a 10 metrů od přítoku a průtoky na přítoku jsou zaznamenány v tabulce 5. Hodnoty teplot (T1 a T2) se výrazně nelišily pouze v měsíci březnu a dubnu. V dalších šesti měřeních byl rozdíl T1 a T2 větší než 1°C .

Tabulka 4: Analýza odpadních vod – koncentrace Ni v jednotlivých vzorcích

c [µg/l]/ datum	10.3.	9.4.	11.5.	8.6.	2.7.	3.8.	26.8.	16.9.
Přítok	4,55	3,20	8,06	2,88	8,36	9,73	5,57	4,45
Nátoková zóna	4,46	2,37	2,16	2,03	8,31	6,56	5,02	3,15
S1	2,30	2,36	2,00	1,81	7,64	3,98	4,35	3,06
S5	1,30	2,24	1,29	2,99	6,85	7,99	3,81	3,97
S10	2,06	1,34	1,38	1,41	4,62	4,27	3,41	3,04
Odtok	0,92	1,16	0,91	2,30	5,63	3,91	2,87	2,92

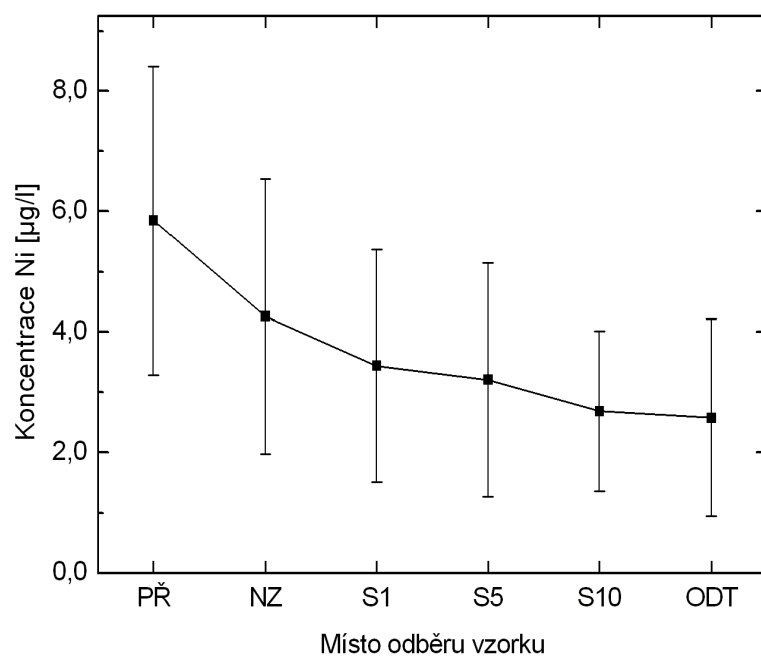
S1 – vzorek odebraný 1 m od nátokové zóny, S5 – vzorek odebraný 5 m od nátokové zóny a S10 – vzorek odebraný 10 m od nátokové zóny

Tabulka 5: Podmínky odběru vzorků

	10.3.	9.4.	11.5.	8.6.	2.7.	3.8.	26.8.	16.9.
Průtok [l/s]	0,043	0,134	0,071	0,146	0,230	0,083	0,086	0,086
T1 [°C]	3,8	6,1	11,2	15,3	15,9	17,3	16,8	15,1
T10 [°C]	3,5	6,1	10,0	14,2	14,9	15,7	15,2	14,0

T1 – teplota ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny v hloubce 10 cm, T10 – teplota ve vzdálenosti 10 m od nátokové zóny v hloubce 10 cm

Hodnoty uvedené v tabulce 4 jsou zpracovány do grafické podoby na obrázku 10. Z naměřených koncentrací v jednotlivých místech KČOV byl spočítán aritmetický průměr, který je zobrazen body v grafu. Míra variability dat je zobrazena pomocí směrodatné odchylky.



Obrázek 10: Odstraňování Ni z odpadní vody v profilu KČOV

4. Diskuze

4.1 Srovnání s účinností odstraňování Cu v KČOV Slavošovice

Odstraňováním mědi z odpadní vody za využití umělého mokřadu se zabývala Zuzana Pomijová ve své diplomové práci. [39]

V roce 2014 provedla 9 odběrů vody v KČOV Slavošovice. V každé sérii bylo odebráno 6 vzorků. Každý tento vzorek byl odebrán, zakonzervován a skladován stejným způsobem, jakým bylo zacházeno se vzorky v rámci mé bakalářské práce. Vzorky byly odebírány rovněž ze stejných míst, tedy: na přítoku, v nátokové zóně, v místech S1, S5, S10 a na odtoku. Při odběrech odpadní vody byl též zaznamenáván průtok a měřeny teploty vody v místech vzdálených 1 m a 10 m od nátokové zóny.

Výsledky měření Pomijové jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Stanovené koncentrace Cu v KČOV Slavošovice v roce 2014 [39]

c [ppb]/ datum	12.3.	3.4.	23.4.	21.5.	18.6.	28.7.	25.8.	19.9.	30.10.
PŘ	48,5	33,2	30,1	17,6	12,7	34,9	24,7	11,9	34,7
NZ	14,5	31,2	30	11,6	8,53	17,4	18,8	10,7	41,3
S1	16,9	13,4	4,0	8,2	5,3	40,7	5,5	3,6	18,3
S5	2,1	2,5	5,2	21,5	9,0	4,31	7,7	3,7	2,1
S10	6,8	4,5	21,5	4,3	4,2	10,5	3,4	2,9	2,1
ODT	9,4	3,3	21,5	5,1	1,5	1,0	1,1	1,1	7,8

Průměrná koncentrace Cu na přítoku činila 27,6ppb ($\mu\text{g/l}$) a na odtoku 5,1 ppb ($\mu\text{g/l}$). Průměrné koncentrace niklu byly značně nižší. Odpadní voda před čištěním obsahovala v nátokové zóně 5,85 $\mu\text{g/l}$ a na odtoku 2,58 $\mu\text{g/l}$ niklu.

Důvodem vyšší kontaminace odpadní vody mědí je její častější praktické využití. Měď se používá v čisté podobě nebo pro výrobu slitin. Nejdůležitějšími slitinami jsou bronz a mosaz. Významnou vlastností čisté mědi je její odolnost vůči korozi, proto se používá jako materiál vhodný na okapy a střešní krytiny. Zde může

docházet k častému uvolňování mědi do dešťové vody, která je přiváděna do kořenové čističky.

Jako nejvhodnější faktor pro porovnání odstraňování Ni a Cu z KČOV Slavošovice použijí vypočítané účinnosti. Měď je v umělém mokřadu zadržována z 81,9% oproti průměrné koncentraci na přítoku. Nikl je odstraňován z odpadní vody pouze z 55,9%.

Účinnost odstraňování Cu a Ni závisí na přítomné koncentraci sulfidových iontů. Měď se ve vodě vyskytuje obvykle s oxidačním číslem II, tedy ve formě měďnatých iontů, které jsou ve vodě dobře rozpustné. Ve vegetačním poli KČOV, které má obvykle neutrální pH (7 – 7,5), dochází za anaerobních podmínek k redukci síranů na sulfidy a následně ke srážení sulfidu měďnatého. Vzniklý CuS je absorbován do sedimentů na dně vegetačního pole.^[39]

4.2 Srovnání s účinností odstraňování Hg v KČOV Slavošovice

Rtuť je jedním z nejvíce toxických kontaminantů průmyslové, zemědělské i komunální odpadní vody. Tento kov se hromadí především v rybách a houbách.

Sorpce a akumulace v kořenové čistírně může sloužit k odstranění rtuti z odpadní vody. Mikroorganismy přítomné v KČOV jsou schopny se přizpůsobit větším koncentracím kovů, než které jsou přítomny v běžném vodním prostředí. Reakce kovových a sulfidových iontů přítomných ve vegetačním poli a jejich následné srážení patří k nejdůležitějším procesům odstranění kovů z odpadní vody.

V prostředí KČOV může docházet k biomethylaci Hg^{II} . Tento proces probíhá v přítomnosti aerobních i anaerobních bakterií. Vznikající dimethylrtuť je posléze odstraněna odpařováním. Tato látka však vykazuje vysokou toxicitu, neboť je lipofilní a biologicky aktivní. Tvorba methylrtuti se jeví jako potenciální způsob odstranění rtuti z umělého mokřadu. Během jejího odstraňování však může dojít k akumulaci zejména v tukových tkáních vodních živočichů a následnému přenesení do vyšší trofické úrovně (ptáci, šelmy, lidé).

Šíma a kolektiv se v roce 2013 zabývali odstraňováním Hg z profilu

KČOV Slavošovice. K měření byl použit analyzátor rtuti AMA 254 (Altec, Praha, Česká republika). Odběry vody byly provedeny ze stejných míst a stejným způsobem, jakým byly odebírány vzorky pro mou práci (viz. kapitola 2.2).

Studie prokázala účinnost odstraňování Hg v profilu KČOV 63,7%. Více než polovina z tohoto množství (38,2%) byla odstraněna z odpadní vody v předčišťovací části (horizontální lapák písku, sedimentační nádrže), kde neroste mokřadní vegetace. Vliv vegetace na odstraňování rtuti tedy nebyl jasně prokázán. Mechanismus odstraňování rtuti v předčišťovací části je tedy srážení.^[40]

4.3 Vliv vegetace na odstraňování kovů z odpadní vody

Těžké kovy mají tendenci hromadit se v sedimentech. Zvýšené koncentrace těžkých kovů v sedimentech mohou být příčinou jejich vyšší akumulace do rostlinné biomasy. Koncentrace ve vegetaci však neposkytují informace o hromadění kovů v rostlinné biomase, protože akumulace ve vybudovaných i přírodních mokřadech závisí na množství rostlin ve vegetačním poli.

Březinová a Vymazal se zabývali hodnocením akumulace těžkých kovů v nadzemní biomase umělého mokřadu a hodnotili optimální dobu pro sklizeň vegetace, aby došlo k maximálnímu odstranění těžkých kovů z profilu KČOV. V jejich výzkumu byla studovaným mokřadem KČOV v Čičenicích v Jihočeském kraji. Tento studovaný mokřad slouží k čištění komunální odpadní vody. Výzkum byl proveden na jednom vegetačním poli osázeném chrasticí rákosovitou (*Phalaris arundinacea*). V květnu, červnu, červenci, srpnu, září a listopadu roku 2011 a v lednu a březnu 2012 byla odebírána biomasa u vtoku a výtoku z vegetačního pole. Části rostlin byly rozděleny na listy, stonky a květy a poté vysušeny, zváženy, homogenizovány a mineralizovány. Koncentrace těžkých kovů (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) byly ve vzorcích stanoveny pomocí AAS.

Výsledky výzkumu ukázaly, že akumulace těžkých kovů v nadzemní biomase chrastice rákosovité kolísá v průběhu sezóny. Každý ze sledovaných kovů má rozdílnou sezónní akumulaci, proto je velice obtížné najít optimální období pro kosení.

Nejvyšší akumulace niklu v rostlinné biomase chrastice rákosovité (*Phalaris arundinacea*) byla naměřena v květnu, tedy na začátku vegetační sezóny. V letní sezoně docházelo k poklesu koncentrace Ni v rostlinné biomase. V měřeních provedených v září, listopadu, lednu a březnu byla koncentrace ve vzorcích chrastice rákosovité (*Phalaris arundinacea*) více méně stálá. ^[41]

4.4 Srovnání s výsledky odstraňování dalších prvků v umělých mokřadech

Ve třech umělých mokřadech s horizontálním podpovrchovým tokem na území ČR bylo v období března 2006 – června 2008 provedeno monitorování odstraňování 34 prvků. Výsledky ukázaly široký rozsah účinnosti odstraňování prvků. Největší účinnost odstraňování byla zaznamenána u hliníku, který byl odstraňován z 90%. Vysoký průměr odstranění byl také pozorován u zinku, 78%. V rozmezí od 50 do 75% byl odstraněn uran (72%), antimon (72%), měď (67%), olovo (63%), molybden (56%), chrom (55%), baryum (54%), železo (53%) a gallium (51%). Odstranění kadmia, cínu, rtuti, stříbra, selenu a niklu se pohybovalo mezi 25 a 50%. Nízká retence (0-25%) byla pozorována u vanadu, rubidia, lithia, bóru, kobaltu a stroncia. Průměrné koncentrace manganu a arsenu byly vyšší na odtoku než na přítoku. Sloučeniny těchto prvků jsou velmi dobře rozpustné, a proto mohou být vymyty z podloží. Především mangan, který se dobře uvolňuje ze šterku, jenž se používá na zpevnění podloží. Tento jev byl též popsán v mnoha přírodních mokřadech.

V daném období byly sledovány KČOV v obci Břehov (Jihočeský kraj), Mořina (Středočeský kraj) a Slavošovice (Jihočeský kraj). Všechny umělé mokřady slouží ke komunálnímu čištění odpadní vody. V KČOV v obci Břehov průměrná koncentrace Ni na přítoku činila 22,4 µg/l a na odtoku 12,1 µg/l. Účinnost čištění odpadní vody v obci Břehov na území Jihočeského kraje činila 46%. V umělém mokřadu v obci

Mořina na území Středočeského kraje byla koncentrace Ni na přítoku nižší než v KČOV Břehov. Na přítoku byla průměrná koncentrace 17,5 µg/l a na odtoku 8,9 µg/l. Účinnost byla ale vyšší než u KČOV Břehov. Zde byla spočtena na 49,1%.

V KČOV Slavošovice byla za dané období průměrná koncentrace na přítoku 5,84 µg/l a na odtoku 6,54 µg/l. Odstraňování Ni z odpadní vody tudíž nebylo prokázáno. Monitorování odpadní vody bylo provedeno v letech 2006 – 2008, přibližně 5 let od uvedení kořenové čističky do provozu. Za toto období zřejmě nedošlo k vytvoření dostatečného množství sedimentů na dně vegetačního pole, do nichž jsou absorbovány znečišťující látky. Moje měření koncentrací Ni v odpadní vodě probíhalo 14 let po spuštění KČOV, a proto mohu již účinnost odstraňování Ni z odpadní vody prokázat. Od roku 2008 došlo k zefektivnění účinnosti odstraňování Ni v profilu KČOV Slavošovice. Účinnost odstraňování Ni v různých umělých mokřadech se velmi liší. Obecně jsou hlášeny vyšší hodnoty účinnosti odstraňování v KČOV. V umělém mokřadu v Nučicích byla popsána účinnost odstraňování dokonce 93%. V Itálii, Belgii a USA byly účinnosti odstraňování 50 a více procent. ^[42]

5. Závěr

Cílem práce bylo validovat stanovení Ni metodou AAS a studovat odstraňování niklu z odpadní vody za využití umělého mokřadu. Zkoumaným umělým mokřadem byla kořenová čistička odpadních vod v obci Slavošovice.

Úspěšnou validaci metody AAS pro stanovení Ni potvrzují získané hodnoty validačních parametrů. Především přesnost měření – 97,64%.

Od března do září roku 2015 bylo provedeno celkem 8 odběrů odpadní vody z šesti míst v profilu KČOV. Koncentrace niklu se během sezónního odběru měnila v závislosti na teplotě a intenzitě průtoku. Nejvyšší koncentrace Ni na přítoku byla naměřena ve vzorku odebraném 3. 8. 2015, kdy činila 9,73 $\mu\text{g/l}$. Po přečištění odpadní vody poklesla koncentrace Ni na 3,91 $\mu\text{g/l}$. Průměrná hodnota koncentrace Ni získaná ze všech měření činila na přítoku 5,85 $\mu\text{g/l}$, v nátokové zóně 4,26 $\mu\text{g/l}$, S1 3,44 $\mu\text{g/l}$, S5 3,81 $\mu\text{g/l}$, S10 2,69 $\mu\text{g/l}$ a na odtoku 2,58 $\mu\text{g/l}$.

Vyjádření účinnosti odstraňování kontaminantu je důležitým parametrem pro posouzení úspěšnosti čištění odpadní vody. Průměrná účinnost odstraňování Ni se rovná 55,9%. Toto hodnocení však není zcela optimální, protože nevypovídá nic o kvalitě přítékající a odtékající vody. Při objektivním posouzení mohu konstatovat, že kontaminace testované vody niklem není pro lidskou populaci toxická. Koncentrace Ni v odpadní vodě splňuje i limity pro pitnou vodu.

Hlavním mechanismem odstraňování Ni z odpadní vody v KČOV je srážení. Nikelnaté ionty, které jsou velmi dobře rozpustné ve vodě, reagují v anaerobních zónách vegetačního pole umělého mokřadu s $\text{S}^{-\text{II}}$ a vzniká nerozpustný sulfid nikelnatý. Tato sloučenina je ve vegetačním poli absorbována do sedimentů.

Bakalářská práce zformulovala vytyčené cíle

- V teoretické části práce jsem zpracovala informace o niklu s důrazem na jeho toxické vlastnosti a z toho vyplývající zdravotní rizika. Shrnula jsem význam přírodních i umělých mokřadních systému, provoz KČOV a technologický proces čištění odpadní vody. Popsala jsem princip měření v AAS.

- Úspěšně jsem validovala metodu stanovení niklu pomocí AAS.
- Sezóně jsem monitorovala koncentraci Ni v odpadní vodě odebírané z umělého mokřadu.
- Zhodnotila jsem účinnost odstraňování Ni z odpadní vody v KČOV.

6. Seznam literatury a použitých zdrojů

1. BŘEZINOVÁ Tereza, Jan VYMAZAL. *Evaluation of heavy metals seasonal accumulation in Phalaris arundinacea in a constructed treatment wetland*. Ecological Engineering 79 (2015)
2. PAVELKA, Vladimír a Alexandr SCHUTZ. *Anorganická chemie: pro pedagogické fakulty*. 1. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1974. ISBN 14-188-75.
3. LUKEŠ, Ivan a Zdeněk MIČKA. *Anorganická chemie II.: Systematická část*. 1. Praha: Karolinum, 1998. ISBN 80-7184-663-5.
4. BENEŠOVÁ, Marika a Hana SATRAPOVÁ. *Odmaturuj!: z chemie*. 1. Brno: Didaktis, 2002. ISBN 80-86285-56-1.
5. KOVALČÍKOVÁ, Tatiana. *Obecná a anorganická chemie*. 3. Ostrava: Pavel Klouda, 2004. ISBN 80-86369-10-2.
6. Nikl. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): WikimediaFoundation, 2001 [cit. 2016-03-01]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Nikl>
7. Periodická tabulka. In: *Laboratorní průvodce: Informační portál pro oblast laboratorní praxe* [online]. Karlštejn: REMION [cit. 2016-03-01]. Dostupné z: <http://www.labo.cz/mft/pt.htm>
8. *IRZ: Integrovaný registr znečišťování* [online]. Praha: CENIA [cit. 2016-03-07]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/>
9. KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1985. ISBN 04-612-85.

10. GREENWOOD, N.N., A. EARNSHAW a František JURŠÍK. *Chemie prvků*. 2. Praha: Informatorium, 1993. Řada chemické literatury. ISBN 80-85427-38-9.
11. ŠRÁMEK, Vratislav a Ludvík KOSINA. *Obecná a anorganická chemie*. 1. Olomouc: FIN, 1996. ISBN 80-7182-003-2.
12. PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-340-1.
13. KOŽÍŠEK, František, Vladimíra NĚMCOVÁ a Daniel WEYESSA GARI. Hodnocení zdravotních rizik niklu v pitné vodě. In: *MetEAU: Kovy a související látky v pitné vodě* [online]. 2010 [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: http://meteau.cz/zpravy/2009/zprava_nikl_rizika_final2010.pdf
14. *Informační centrum bezpečnosti potravin: Hodnocení zdravotních rizik niklu v pitné vodě* [online]. Praha: Ministerstvo zemědělství a Ústav zemědělské ekonomiky a informací, 2010 [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: <http://www.bezpecnostpotravin.cz/hodnoceni-zdravotnich-rizik-niklu-v-pitne-vode.aspx>
15. DOSTÁLOVÁ, Alena. Minerální výživa rostlin: část 3. Ca, Mg a mikroelementy. In: *Centrum biologie a geověd (CBG)* [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: http://www.kbi.zcu.cz/OB/studium/ftp/FYRP/Fyz_rostl_08_min_vyziva.pdf
16. PECHOVÁ, Alena a Jaroslava VÁVROVÁ. Nikl. In: *Datový standard MZ ČR* [online]. Praha, 2005 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD/hypertext/JVANK.htm>
17. PATOČKA, Jiří. *Úvod do obecné toxikologie*. 1. vyd. Praha: Manus, 2003. ISBN 80-865-7104-1.

18. BENCKO, Vladimír, Miroslav CIKRT a Jaroslav LENER. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. Praha: GradaPublishing, 1995. ISBN 80-7169-150-X.
19. PROKEŠ, Jaroslav a kolektiv. *Základy toxikologie: Obecná toxikologie a ekotoxikologie*. 1. Praha: Galén, 2005. ISBN 80-7262-301-X.
20. VYMAZAL, Jan. *Čištění odpadních vod v kořenových čistírnách*. Třeboň: ENVI, 1995.
21. HAMMER D.A., R.K.BASTIAN: *Wetland ecosystems: natural water purifiers?* Sborníku konference: *Constructed wetlands for wastewater treatment*. Lewispublishers, 1989. Chelsea, Michigan.
22. DIAS, Veríssimo a Jan VYMAZAL. *The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*. Portugal: ICN, INAG, 2003. ISBN 972-775-12-0.
23. VYMAZAL, Jan, Hans BRIX, Paul F. COOPER, Ben GREEN a Raimund HABERL. *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Leiden, The Netherlands: Backhuys Publishers, 1998. ISBN 90-73348-72-2.
24. VYMAZAL, Jan. *Kořenové čistírny odpadních vod*. Třeboň: ENKI, 2004.
25. Fotografie z archívu vedoucího bakalářské práce
26. OPEKAR, František, Ivan JELÍNEK, Petr RYCHLOVSKÝ a Zbyněk PLZÁK. *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. Praha: Karolinum, 2002.
27. SPĚVÁČKOVÁ, Věra a Jana KNOTKOVÁ. Prvková analýza klinických materiálu: Aplikace elektrotermické atomové absorpční spektrometrie. *Chemické listy* [online]. Praha, 1998, (92) [cit. 2016-02-09]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_287-293.pdf

28. KRÍŽEK, Martin a Jan ŠÍMA. *Analytická chemie*. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, 2015. ISBN 978-80-7394-486-5.
29. DOČEKAL, Bohumil. *Atomová absorpční spektrometrie: Sborník přednášek z kurzu*. 2. Český Těšín: THETA, 1997.
30. LAJUNEN, Lauri H. *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992. ISBN 0-85186-873-8.
31. PAZDERNÍK, Marek. *Účinnost odbourávání lineárních alkylbenzensulfonátů ve vegetačním poli umělého mokřadu studovaná pomocí HPLC* [online]. České Budějovice, 2012 [cit. 2016-02-27]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/z6dn5t/?lang=en;furl=%2Fid%2Fz6dn5t%2F>. Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce RNDr. Jan Šíma, Ph.D.
32. ŠÍMA, Jan: *Odbourávání anionických a neionických tenzidů v umělém mokřadu*, Chem. Listy 105, 531, 2011.
33. NEZBEDA, Pavel. Kvalita v laboratorní medicíně. In: *CEVA* [online]. 2015, 16. září 2015 [cit. 2016-02-09]. Dostupné z: <http://www.ceva-edu.cz/course/view.php?id=288>
34. HOENIG, Michel a Anne - Marie KERSABIEC. *Jak zajistit kvalitu výsledků v elektrotermické atomové absorpční spektrometrii?: Odpovědi na 77 základních otázek*. Paris: C-Cube, 1995.
35. ŠEVČÍK, Jiří. G.K. *Metodologie měření v analytické chemii*. Praha: Karolinum, 1999. ISBN 80-718-271-0.
36. RACEK, Jaroslav. *Klinická biochemie*. 2. Praha: Galén, 2006. ISBN 8072623249.

37. ECKSCHLAGER, Karel, Ivan HORSÁK a Zdeněk KODEJŠ. *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. 1. Praha: SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, 1980.
38. PLZÁK, Zbyněk. Detekční schopnost analytické metody, mez detekce, mez stanovitelnosti. In: *Eurachem.cz* [online]. Praha, 2007 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.eurachem.cz/user-files/files/metodicky-list-7-final.pdf>
39. POMIJOVÁ, Zuzana. *Odstraňování mědi z odpadních vod za využití umělých mokřadů* [online]. České Budějovice, 2015 [cit. 2016-04-4]. Dostupné z: <https://wstag.jcu.cz/portal/studium/prohlizeni.html>. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce Jan Šíma.
40. ŠÍMA, Jan; KREJSA, Jiří; SVOBODA, Lubomír. *Removal of mercury from wastewater using a constructed wetland*. *CroaticaChemica Acta*, 2015, 88.2: 165-169.
41. BŘEZINOVÁ, Tereza; VYMAZAL, Jan. *Evaluation of heavy metals seasonal accumulation in Phalaris arundinacea in a constructed treatment wetland*. *Ecological Engineering*, 2015, 79: 94-99.
42. KRÖPFELOVÁ, Lenka, et al. *Removal of trace elements in three horizontal sub-surface flow constructed wetlands in the Czech Republic*. *Environmental Pollution*, 2009, 157.4: 1186-1194.